

No corresponding English
publication is available

MANUFACTURING METHOD OF ORGANIC FILM ELEMENT AND ORGANIC FILM ELEMENT

Publication number: JP2003297561 (A)

Publication date: 2003-10-17

Inventor(s): YAMADA MASATO

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- **international:** *H05B33/10; H01L51/50; H05B33/02; H05B33/14; H05B33/10; H01L51/50; H05B33/02; H05B33/14; (IPC1-7): H05B33/10; H05B33/02; H05B33/14*

- **European:**

Application number: JP20020095473 20020329

Priority number(s): JP20020095473 20020329

Abstract of JP 2003297561 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing efficiently an organic film element such as an organic EL element that is superior in uniformity of light- emission quantity, luminous efficiency, and durability. ;

SOLUTION: The manufacturing method of the organic film element comprises a process in which a substrate having an film layer on the support body of the substrate is used and a transfer body is made by forming an organic film layer on a temporary support body by a wet method, and the transfer body is overlapped on the substrate so that the organic film layer side faces the above film layer and heated, then, by separating the temporary support body, the organic film layer is transferred on the film coated face of the substrate. The coefficient of linear thermal expansion of the substrate support body is 20 ppm/[deg.]C or less. ; COPYRIGHT: (C) 2004,JPO

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297561

(P2003-297561A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
33/02		33/02	
33/14		33/14	A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)			
(21) 出願番号	特願2002-95473 (P2002-95473)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成14年3月29日 (2002. 3. 29)	(72) 発明者	山田 真人 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬
		Fターム (参考)	3K007 AB03 AB11 AB12 AB13 AB18 BA07 CA04 CA06 DB03 FA01

(54) 【発明の名称】 有機薄膜素子の製造方法及び有機薄膜素子

(57) 【要約】

【課題】 発光量の均一性、発光効率及び耐久性に優れた有機EL素子等の有機薄膜素子を効率良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 本発明の有機薄膜素子の製造方法は、基板支持体上に薄膜層を有する基板を使用し、仮支持体上に湿式法により有機薄膜層を形成することにより転写体を作製し、前記有機薄膜層側が前記薄膜層に対面するように前記転写体を前記基板に重ねて加熱し、前記仮支持体を引き剥がすことにより前記有機薄膜層を前記基板の被成膜面に転写する工程を有するもので、少なくとも前記基板支持体の線熱膨張係数が20 ppm/℃以下であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板支持体上に薄膜層を有する基板を使用し、仮支持体上に湿式法により有機薄膜層を形成することにより転写体を作製し、前記有機薄膜層側が前記薄膜層に対面するように前記転写体を前記基板に重ねて加熱し、前記仮支持体を引き剥がすことにより前記有機薄膜層を前記基板の被成膜面に転写する工程を有する有機薄膜素子の製造方法であって、少なくとも前記基板支持体の線熱膨張係数が20 ppm/℃以下であることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記基板支持体が可撓性を有することを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記可撓性を有する基板支持体の水分透過率が $1\text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

【請求項4】 請求項2又は3に記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記可撓性を有する基板支持体の酸素透過率が $1\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

【請求項5】 請求項2～4のいずれかに記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記可撓性を有する基板支持体が片面又は両面に絶縁層を設けた金属箔からなることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の有機薄膜素子の製造方法により製造されたことを特徴とする有機薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイ等に好適な有機薄膜素子の製造方法及び有機薄膜素子に関し、特に有機EL素子として優れた発光輝度及び耐久性を有する有機薄膜素子の製造方法及び有機薄膜素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】有機EL素子等の有機発光素子は容易に面状発光素子に適用し得るため、新たな光デバイスとして注目されている。具体的には、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視され、活発に開発が行われている。

【0003】一般に有機発光素子は、発光層及び前記発光層を挟んだ一対の対向電極（背面電極及び透明電極）から構成されている。有機発光素子において、一対の対向電極間に電界が印加されると、有機発光素子内に背面電極から電子が注入されるとともに、透明電極からホールが注入される。電子とホールとが発光層中で再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエ

ネルギーが光として放出され、発光する。

【0004】有機EL素子の有機薄膜層の多くは蒸着法により製造されている。例えば特開9-167684号及び特開2000-195665号は、マイカ又はフィルムの仮基板上に予め有機層を均一に蒸着法により形成し、次いで基板と有機層を近接させ、加熱蒸着する方法を提案している。しかしながらこれらの方法には、蒸着法を用いるために製造効率が悪いという問題がある。さらに有機薄膜用に低分子有機化合物しか使用できないため、フレキシブルなディスプレイ用途等に用いると耐屈曲性や膜強度等の耐久性が不十分であり、特に大面積化した場合に問題となる。

【0005】また緑色の発光を示すポリパラフェニレンビニレン（「ネイチャー」、347巻、539頁、1990年）、赤橙色の発光を示すポリ3-アルキルチオフェン（ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、30巻、L1938頁、1991年）、青色の発光を示すポリアルキルフルオレン（ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス、30巻、L1941頁、1991年）等の高分子の発光薄膜や、低分子化合物をバインダー樹脂に分散させた発光薄膜を用いた高分子型素子も知られている。これらの高分子型素子は大面積化に有利であり、フレキシブルなディスプレイ用途として期待されているが、上述の通り有機発光薄膜の形成に蒸着法を適用できない。そのため、通常湿式法により薄膜を基板上に直接形成している。

【0006】しかし湿式法では、溶液の表面張力により有機薄膜の膜厚均一性が不十分となることや、有機薄膜層を積層する場合に各有機薄膜層が界面で溶解してしまうという問題がある。このため、この方法により得られた有機薄膜素子には発光の均一性、発光効率及び素子耐久性に劣るという問題があった。

【0007】W0 00/41893号は、有機薄膜と光熱変換層を有するドナーシートとを用いて、レーザにより熱転写する方法を提案している。ところがW0 00/41893号のような熱転写の場合、有機薄膜層の接合界面に気体が巻き込まれ、素子機能が悪化するという問題がある。また有機薄膜層の界面の状態に応じて、有機EL素子の発光効率や耐久性、及び発光面の均一性が異なるという問題もある。

【0008】プリント技術分野で利用されている熱ヘッドやレーザを用いたパターン状の熱書き込みの場合、熱拡散によりパターンの周辺に温度分布が生じて、有機薄膜パターンの輪郭がきれいにドナー側から切断されない。このため発光量のばらつきが生じたり、電気的不良や薄膜破片による欠陥が起り、耐久性も悪くなるという問題がある。また基板と熱ヘッドやレーザとの位置合わせの不良により、歩留まり低下の問題もある。

【0009】従って本発明の目的は、有機薄膜層を簡便に基板上に形成できるとともに、均一性及び接合界面が

良好な有機薄膜素子を製造する方法及びその製造方法により得られる有機薄膜素子を提供することであり、特に湿式法を用いて均一な有機薄膜層を形成することにより、発光効率、発光量の均一性及び耐久性に優れた有機EL素子等の有機薄膜素子を効率良く製造する方法及びその製造方法により得られる有機薄膜素子を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、有機薄膜素子を構成する有機薄膜層を仮支持体上に湿式法により塗布し、その有機薄膜層を線熱膨張係数が20ppm/℃以下の基板支持体上の被成膜面に転写することにより、発光効率、発光量の均一性及び耐久性に優れた有機EL素子等の有機薄膜素子を効率良く製造できることを発見し、本発明に想到した。

【0011】すなわち、本発明は下記手段によって達成された。

(1) 基板支持体上に薄膜層を有する基板を使用し、仮支持体上に湿式法により有機薄膜層を形成することにより転写体を作製し、前記有機薄膜層側が前記薄膜層に対面するように前記転写体を前記基板に重ねて加熱し、前記仮支持体を引き剥がすことにより前記有機薄膜層を前記基板の被成膜面に転写する工程を有するもので、少なくとも前記基板支持体の線熱膨張係数が20 ppm/℃以下であることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

(2) 上記(1)に記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記基板支持体が可撓性を有することを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

(3) 上記(2)に記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記可撓性を有する基板支持体の水分透過率が $1\text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

(4) 上記(2)又は(3)に記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記可撓性を有する基板支持体の酸素透過率が $1\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

(5) 上記(2)～(4)のいずれかに記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記可撓性を有する基板支持体が片面又は両面に絶縁層を設けた金属箔からなることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

(6) 上記(5)に記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記金属箔がアルミニウム箔又は銅箔であることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

(7) 上記(5)又は(6)に記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記絶縁層が金属酸化物及び／又は金属窒化物からなることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

(8) 上記(5)又は(6)に記載の有機薄膜素子の製造方法において、前記絶縁層がポリイミド又は液晶ポリマーからなることを特徴とする有機薄膜素子の製造方法。

(9) 上記(1)～(8)のいずれかに記載の有機薄膜素子の

製造方法により製造されたことを特徴とする有機薄膜素子。

(10) 上記(9)に記載の有機薄膜素子において、前記基板支持体上に陽極、少なくとも発光性有機薄膜層を含む1層以上の有機薄膜層及び透明陰極を有する有機薄膜素子。

(11) 上記(9)に記載の有機薄膜素子において、前記基板支持体上に陰極、少なくとも発光性有機薄膜層を含む1層以上の有機薄膜層及び透明陽極を有する有機薄膜素子。

【0012】

【発明の実施の形態】まず本発明の有機薄膜素子の製造方法を説明し、次いで有機薄膜層の転写体を説明し、最後に有機薄膜素子を説明する。

【0013】[1] 有機薄膜素子の製造方法

本発明の方法は、仮支持体上に湿式法により有機薄膜層を形成した転写体を用いて、剥離転写法により基板上に有機薄膜層を転写することを特徴とする。剥離転写法は、転写体を加熱することにより有機薄膜層を軟化させて、基板の被成膜面に接着させた後、仮支持体を剥離することにより、有機薄膜層だけを被成膜面に残留させる方法（転写方法）である。加熱手段としては、一般に公知の方法を用いることができ、例えばラミネータ、赤外線ヒータ、レーザ、熱ヘッド等を用いることができる。熱ヘッドとしては、例えばファーストラミネータVA-400 III（大成ラミネータ（株）製）や、熱転写プリント用の熱ヘッド等を用いることができる。

【0014】転写体を基板に重ねて加熱する際には、加圧も行うのが好ましい。圧力は0.05～50 MPaが好ましく、0.1～20 MPaがより好ましく、0.1～10 MPaがさらに好ましい。

【0015】転写温度は特に限定的でなく、有機薄膜層の材質や加熱部材によって変更できるが、一般に40～250℃であるのが好ましく、50～200℃であるのがより好ましく、60～180℃であるのがさらに好ましい。ただし転写温度の好ましい範囲は、加熱部材、転写体及び基板の耐熱性に関係しており、耐熱性が向上すればそれにならなって変化する。また仮支持体を引き剥がす時の温度は10℃以上で、かつ転写温度以下であるのが好ましい。また基板及び／又は転写体は連続ウェブであるのが好ましい。

【0016】有機薄膜素子の製造に使用可能な装置は、例えば仮支持体上に湿式法により有機薄膜層を形成した転写体を送給する装置と、転写体を加熱しながら基板の被成膜面に押し当てることにより、有機薄膜層を基板の被成膜面に転写する装置と、転写後に仮支持体を有機薄膜層から引き剥がす装置とを有する。

【0017】図1は、本発明の有機薄膜素子の製造方法を実施するための装置の一例を示す。仮支持体111に有機薄膜層112が設けられた転写体110を転写体巻回用ロー

ル113から供給する。転写装置は加熱ロール121及び加圧（加熱）ロール122からなる。なお加圧（加熱）ロールとは必要に応じて加熱する加圧ロールである。加熱ロール121と加圧（加熱）ロール122との間に、基板支持体101と導電層（陰極又は陽極）102とからなる基板100を配置し、基板100の導電層102が転写体110の有機薄膜層112と接するように、加熱ロール121と基板100の導電層102との間に転写体110を送給する。加熱ロール121で加熱するか、加熱ロール121及び加圧（加熱）ロール122で加熱しながら加圧することにより、有機薄膜層112を基板100の導電層102上に転写する。残りの仮支持体111は仮支持体巻回用ロール114で巻き取る。

【0018】本発明では、有機薄膜層112の転写及び仮支持体111の剥離工程を繰返し行い、複数の有機薄膜層を基板上に積層することができる。複数の有機薄膜層の組成は同一であっても異なってもよい。同一組成の場合、転写不良や剥離不良による層の抜けを防止することができる利点がある。また異なる層を設ける場合、機能を分離して発光効率が向上する設計とすることができる。例えば、本発明の転写法により被成膜面に、ホール輸送性有機薄膜層／発光性有機薄膜層／電子輸送性有機薄膜層、発光性有機薄膜層／電子輸送性有機薄膜層／電子注入層、ホール注入層／ホール輸送性有機薄膜層／発光性有機薄膜層／電子輸送性有機薄膜層／電子注入層等を積層することができる。このとき転写温度は、先の転写層が次の転写層に逆転写されないように、先の転写体を加熱する温度を次の転写体を加熱する温度以上とするのが好ましい。

【0019】複数の有機薄膜層を形成する場合、同一又は異なる組成の有機薄膜層を有する2種以上の転写体を用いてもよいし、同一又は異なる組成の2種以上の有機薄膜層を有する転写体を用いてもよい。2種以上の有機薄膜層は少なくとも1種の共通成分を含有しているのが好ましい。

【0020】基板に転写した有機薄膜層に対して、あるいは先に転写した有機薄膜層に転写した新たな有機薄膜層に対して、必要に応じて再加熱するのが好ましい。再加熱により有機薄膜層は基板又は先に転写した有機薄膜層にいっそう密着する。再加熱時には、必要に応じて加圧するのが好ましい。再加熱温度は、好ましくは転写温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ の範囲であって、有機薄膜層のガラス転移温度又は流動開始温度以上である。

【0021】先の転写層が次の転写層に逆転写されないように、先の転写工程と次の転写工程の間で、被成膜面に密着力を向上するような表面処理を施してもよい。このような表面処理としては、例えばコロナ放電処理、火炎処理、グロー放電処理、プラズマ処理等の活性化処理が挙げられる。表面処理を併用する場合、逆転写しなければ、先の転写体の転写温度が次の転写体の転写温度未満であってもよい。

【0022】転写前に、基板及び／又は転写体を予熱しておくのが好ましい。基板及び／又は転写体の予熱温度は 30°C 以上で、かつ転写温度 $+20^{\circ}\text{C}$ 以下であるのが好ましい。有機薄膜素子を製造する装置は、このように基板及び／又は転写体を予熱する手段を有するのが好ましい。また転写装置の後段に冷却装置を有するのが好ましい。さらに転写装置の前面には進入角度調整部が設けられ、転写装置又は冷却装置の後面には剥離角度調整部が設けられているのが好ましい。転写体の基板に対する進入角度は 90° 以下にするのが好ましく、仮支持体の有機薄膜層に対する剥離角度は 90° 以上にするのが好ましい。

【0023】特願2001-089663号等に詳細に記載されている有機薄膜素子の製造法・装置も本発明に適用できる。

【0024】[2] 転写体

(1) 構成

有機薄膜層は仮支持体上に湿式法で形成する。転写体は個々独立に作製してもよいし、図2に示すように面順次に有機薄膜層が設けられていてもよい。図2に示す転写体は、進行方法順に112a、112b、112cと複数の有機薄膜層が1枚の仮支持体上に設けられている。この転写体110を使用すれば、転写体の交換の必要なしに、複数の有機薄膜層を連続的に形成することができる。

【0025】仮支持体上に2層以上の有機薄膜層を予め積層した転写体を使用すれば、1回の転写工程で基板の被成膜面に多層膜を積層することができる。この場合、積層される各有機薄膜層の界面が均一でないとホールや電子の移動にムラが生じてしまうので、界面を均一にするために溶剤を慎重に選ぶ必要があり、またその溶剤に可溶な有機薄膜層用の有機化合物を選択する必要がある。

【0026】(2) 仮支持体

本発明に使用する仮支持体は、化学的及び熱的に安定であって、可撓性を有する材料により構成するのが好ましい。具体的にはフッ素樹脂【例えば4フッ化エチレン樹脂（PTFE）、3フッ化塩化エチレン樹脂（PCTFE）】、ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN））、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリオレフィン（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）、ポリエーテルスルホン（PES）等の薄いシート、又はこれらの積層体が好ましい。仮支持体の厚さは $1\sim 300\mu\text{m}$ であるのが適当であり、 $3\sim 200\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $5\sim 150\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

【0027】(3) 仮支持体への有機薄膜層の形成

本発明において、仮支持体上の有機薄膜層は湿式法により形成される。具体的には、有機薄膜層用材料を有機溶剤に溶解し、得られた溶液を仮支持体に塗布する。塗布液における固形分量は特に制限なく、塗布液の粘度も湿

式法の種類に応じて任意に選択することができる。塗布法としては、有機薄膜層の乾燥膜厚が200 nm以下で均一な膜厚分布が得られれば特に制限はなく、スピンコート法、グラビアコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、エクストルーゼンコート法、インクジェット法等が挙げられる。中でも、ロールツーロールによる生産性の高いエクストルーゼンコート法が好ましい。

【0028】(4) 有機薄膜層

有機薄膜層は有機薄膜素子を構成する層であり、それぞれの特質から発光性有機薄膜層、電子輸送性有機薄膜層、ホール輸送性有機薄膜層、電子注入層、ホール注入層等が挙げられる。有機薄膜層は少なくとも発光性有機化合物又はキャリア輸送性有機化合物を有するのが好ましい。また発色性を向上するための種々の有機化合物を有機薄膜層に添加することができる。各層に用いる化合物の具体例については、例えば「月刊ディスプレイ」1998年10月号別冊の「有機ELディスプレイ」(テクノタイムズ社)等に記載されている。

【0029】有機薄膜層自体又はその高分子成分のガラス転移温度は、40℃以上でかつ転写温度+40℃以下であるのが好ましく、50℃以上でかつ転写温度+20℃以下であるのがより好ましく、60℃以上でかつ転写温度以下であるのがさらに好ましい。また転写体の有機薄膜層自体又はその高分子成分の流動開始温度は40℃以上でかつ転写温度+40℃以下であるのが好ましく、50℃以上でかつ転写温度+20℃以下であるのがより好ましく、60℃以上でかつ転写温度以下であるのがさらに好ましい。ガラス転移温度は、例えば示差走査熱量測定装置(DSC)により測定することができる。流動開始温度は、例えば島津製作所(株)製のフローテスターCFT-500を用いて測定することができる。

【0030】有機薄膜層の材料を溶解して塗布液を調整する際に用いる溶剤は特に制限されず、発光性化合物、ホスト化合物、ホール輸送材料、電子輸送材料、ポリマーバインダー等の種類に応じて適宜選択することができる。使用可能な溶剤の具体例としては、例えばクロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。

【0031】(a) 発光性有機薄膜層

発光性有機薄膜層は少なくとも一種の発光性化合物を含

有する。発光性化合物は特に限定的ではなく、蛍光発光性化合物であっても燐光発光性化合物であってもよい。また蛍光発光性化合物及び燐光発光性化合物を同時に用いてもよい。本発明においては、発光輝度及び発光効率の点から燐光発光性化合物を用いるのが好ましい。

【0032】蛍光発光性化合物としては、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリリアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体等)、高分子発光性化合物(ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等)等が使用できる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0033】燐光発光性化合物は、三重項励起子から発光することができる化合物であるのが好ましく、例えばオルトメタル化錯体及びポルフィリン錯体が挙げられる。ポルフィリン錯体の中ではポルフィリン白金錯体が好ましい。燐光発光性化合物は単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0034】オルトメタル化錯体とは、山本明夫著「有機金属化学 基礎と応用」、150頁及び232頁、裳華房社(1982年)、H. Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、71~77頁及び135~146頁、Springer-Verlag社(1987年)等に記載されている化合物群の総称である。オルトメタル化錯体を形成する配位子は特に限定されないが、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体又は2-フェニルキノリン誘導体であるのが好ましい。これら誘導体は置換基を有してもよい。またこれらのオルトメタル化錯体形成に必須の配位子以外に他の配位子を有していてもよい。オルトメタル化錯体を形成する中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であり、本発明ではロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。このようなオルトメタル化錯体を含む有機薄膜層は、発光輝度及び発光効率に優れている。オルトメタル化錯体については、特願2000-254171号に具体例が記載されている。

【0035】本発明で用いることができるオルトメタル化錯体は、Inorg. Chem., 30, 1685, 1991、Inorg. Chem., 27, 3464, 1988、Inorg. Chem., 33, 545, 1994、I

norg. Chim. Acta, 181, 245, 1991, J. Organomet. Chem., 335, 293, 1987, J. Am. Chem. Soc. 107, 1431, 1985等に記載の公知の方法により合成することができる。

【0036】発光性有機薄膜層中の発光性化合物の含有量は特に制限されないが、例えば0.1~70質量%であるのが好ましく、1~20質量%であるのがより好ましい。発光性化合物の含有量が0.1質量%未満であるか又は70質量%を超えると、その効果が十分に発揮されないことがある。

【0037】発光性有機薄膜層は必要に応じてホスト化合物、ホール輸送材料、電子輸送材料、電気的に不活性なポリマーバインダー等を含有してもよい。なおこれらの材料の機能は1つの化合物により同時に達成できることがある。例えば、カルバゾール誘導体はホスト化合物として機能するのみならず、ホール輸送材料としても機能する。

【0038】ホスト化合物とは、その励起状態から発光性化合物へエネルギー移動が起こり、その結果その発光性化合物を発光させる化合物である。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノ

ン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等)、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマーやポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。ホスト化合物は1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。発光性有機薄膜層におけるホスト化合物の含有量は、0~99.9質量%であるのが好ましく、0~99.0質量%であるのがより好ましい。

【0039】ホール輸送材料は、陽極からホールを注入する機能、ホールを輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば特に限定されず、低分子材料であっても高分子材料であってもよい。その具体例としては、カルバゾール

誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン化合物、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。発光性有機薄膜層におけるホール輸送材料の含有量は、0~99.9質量%であるのが好ましく、0~80.0質量%であるのがより好ましい。

【0040】電子輸送材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、及び陽極から注入されたホールを障壁する機能のいずれかを有しているものであれば特に限定されない。その具体例としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等)、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマーやポリチオフェン等の導電性高分子、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよい。発光性有機薄膜層における電子輸送材料の含有量は、0~99.9質量%であるのが好ましく、0~80.0質量%であるのがより好ましい。

【0041】ポリマーバインダーとしては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等が使用可能である。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。ポリマーバインダーを含有する発光性有機薄膜層は、湿式製膜法により容易に大面積に塗

布形成することができる。

【0042】発光性有機薄膜層の厚さは10~200 nmとするのが好ましく、20~80 nmとするのがより好ましい。厚さが200 nmを超えると駆動電圧が上昇することがある。一方10 nm未満であると有機薄膜素子が短絡することがある。

【0043】(b) ホール輸送性有機薄膜層

有機薄膜素子は、必要に応じて上記ホール輸送材料からなるホール輸送性有機薄膜層を有してよい。ホール輸送性有機薄膜層は上記ポリマーバインダーを含有してもよい。ホール輸送性有機薄膜層の厚さは10~200 nmとするのが好ましく、20~80 nmとするのがより好ましい。厚さが200 nmを超えると駆動電圧が上昇することがあり、10 nm未満であると有機薄膜素子が短絡することがある。

【0044】(c) 電子輸送性有機薄膜層

有機薄膜素子は、必要に応じて上記電子輸送材料からなる電子輸送性有機薄膜層を有してもよい。電子輸送性有機薄膜層は上記ポリマーバインダーを含有してもよい。電子輸送性有機薄膜層の厚さは10~200 nmとするのが好ましく、20~80 nmとするのがより好ましい。厚さが200 nmを超えると駆動電圧が上昇することがあり、10 nm未満であると有機薄膜素子が短絡することがある。

【0045】[3] 有機薄膜素子

(1) 構成

有機薄膜素子の全体構成は、基板支持体上に陽極/発光性有機薄膜層/陰極、陽極/発光性有機薄膜層/電子輸送性有機薄膜層/陰極、陽極/ホール輸送性有機薄膜層/発光性有機薄膜層/電子輸送性有機薄膜層/陰極、陽極/ホール輸送性有機薄膜層/発光性有機薄膜層/陰極、陽極/発光性有機薄膜層/電子輸送性有機薄膜層/陰極、陽極/ホール輸送性有機薄膜層/発光性有機薄膜層/電子輸送性有機薄膜層/電子注入層/陰極、陽極/ホール注入層/ホール輸送性有機薄膜層/発光性有機薄膜層/電子輸送性有機薄膜層/電子注入層/陰極等をこの順に積層した構成、これらを逆に積層した構成等であってよい。陽極及び陰極の一方又は両方は透明導電層からなり、通常透明電極から発光が取り出される。各層に用いる化合物の具体例については、例えば「月刊ディスプレイ」1998年10月号別冊の「有機ELディスプレイ」（テクノタイムズ社）等に記載されている。

【0046】複数の有機薄膜層の形成には、本発明の転写法以外にも、蒸着法やスパッタ法等の乾式法、ディッピング、スピコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の湿式法、印刷法等を併用することができる。

【0047】(2) 基板

(a) 基板支持体

本発明で使用する基板支持体は線熱膨張係数が20 ppm/°C (20×10^{-6} /°C) 以下である。線熱膨張係数は、一定

速度で加熱したときの試料の長さの変化率であり、TMA法（熱機械分析法）による測定結果から求めたものである。線熱膨張係数が20 ppm/°Cより大きいと、加熱時や加熱転写後の冷却時に電極及び有機薄膜層のクラックや剥離が生じ、有機薄膜素子の耐久性悪化の原因となる。基板支持体は無色透明、有色透明及び不透明のいずれでもよいが、発光性有機薄膜層から発せられる光を散乱又は減衰させることがない点で無色透明であるのが好ましい。特に発光を基板支持体側から取り出す場合には、無色透明の基板支持体を用いる。

【0048】線熱膨張係数が20 ppm/°C以下の材料としては、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス箔、金箔、銀箔等の金属箔や、ポリイミド、液晶性ポリマー等のプラスチックシート等を挙げることができる。壊れにくさ、折り曲げやすさ、軽さ等の観点から、基板支持体は可撓性を有するのが好ましい。

【0049】基板支持体の水分透過率は $1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのが好ましく、 $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのがより好ましい。酸素透過率は $1 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのが好ましく、 $0.01 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であるのがより好ましい。水分透過率はJIS K 7129 B法（1992年）に準拠した方法（主としてMOCON法（等圧法））により測定できる。また酸素透過率はJIS K 7126 B法（1987年）に準拠した方法（主としてMOCON法）により測定できる。基板支持体の水分透過率及び酸素透過率を上記レベルに抑えることにより、有機薄膜素子内に耐久性悪化の原因となる水分や酸素が侵入するのを防止することができる。

【0050】上記物性条件を満足し、かつ電極を形成した時に短絡しない可撓性基板支持体としては、金属箔の片面又は両面に絶縁層を設けた基板支持体が好ましい。金属箔は特に限定されず、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス箔、金箔、銀箔等の金属箔を用いることができる。中でも加工の容易さ及びコストの観点からアルミニウム箔及び銅箔が好ましい。金属箔の厚さは10~100 μm であるのが好ましい。金属箔が10 μm より薄いと、基板支持体の水分透過性及び酸素透過性が大きくなり、ガスバリア性が乏しくなるので、有機薄膜素子の耐久性が悪化する。また金属箔が100 μm より厚いと、基板支持体は可撓性が不十分になり、取り扱いに不便が生じる。

【0051】金属箔の片面又は両面に設ける絶縁層は限定的でなく、例えば無機酸化物、無機窒化物等の無機物や、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルや、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、ポリイミド、液晶ポリマー等のプラスチック等により形成することができる。絶縁層の上に金属製の電極を設ける場合、

絶縁層の線熱膨張係数が電極金属及び金属箔の線熱膨張係数と同等であるのが好ましい。この観点からも、絶縁層の線熱膨張係数は20 ppm/℃以下であるのが好ましい。これより大きいと、加熱経時でのクラックや剥離が生じ、耐久性悪化の原因となる。

【0052】線熱膨張係数が20 ppm/℃以下の無機絶縁材料としては、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化銅等の金属酸化物や、窒化珪素、窒化ゲルマニウム、窒化アルミニウム等の金属窒化物が好ましく、これらを1種単独で又は10 2種以上組み合わせて用いることができる。

【0053】無機絶縁層の厚さは10~1000 nmであるのが好ましい。無機絶縁層が10 nmより薄いと絶縁性が低すぎる。また無機絶縁層が1000 nmより厚いと、基板支持体にクラックが生じやすくなり、ピンホールができて絶縁性が低下する。

【0054】金属酸化物及び／又は金属窒化物の絶縁層を製膜する方法は限定的でなく、蒸着法、スパッタリング法、CVD法等の乾式法や、ゾルーゲル法等の湿式法、又は金属酸化物及び／又は金属窒化物の粒子を溶剤に分散し塗布する方法等を利用することができる。

【0055】線熱膨張係数が20 ppm以下のプラスチック絶縁材料としては、特にポリイミド及び液晶ポリマーが好ましい。これらプラスチック材料の性質等の詳細については、「プラスチック・データブック」(旭化成アミダス(株)「プラスチック」編集部編)等に記載されている。ポリイミド又は液晶ポリマー等のシートを絶縁層として用いる場合、シートとアルミニウム箔をラミネートし、貼り付けることが可能である。プラスチック絶縁層の厚さは10~200 μmであるのが好ましい。プラスチック絶縁層が10 μmより薄いと積層時のハンドリングが困難であり、200 μmより厚いと可撓性が損なわれ、ハンドリングが不便になる。

【0056】絶縁層は金属箔の片面だけに設けても、両面に設けてもよい。両面に絶縁層を設ける場合、両面とも金属酸化物及び／又は金属窒化物からなる絶縁層であってもよく、また両面ともポリイミドシートのようなプラスチック絶縁層であってもよい。金属箔の一方の面に金属酸化物及び／又は金属窒化物からなる絶縁層を設け、他方の面にプラスチック絶縁層を設けてもよい。

【0057】以上のようにして作製した基板支持体は水分透過性及び酸素透過性がともに小さく、かつ優れた可撓性を有する。基板支持体の形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機薄膜素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般には基板支持体は板状である。また基板支持体には必要に応じてハードコート層やアンダーコート層等を設けてもよい。

【0058】(b) 薄膜層

基板は基板支持体上に薄膜層を有する。薄膜層は特に限定されず、例えば電極やその他の導電層、電子注入層、

ホール注入層、有機薄膜層等が挙げられる。有機薄膜層としてはホール輸送性有機薄膜層、発光性有機薄膜層、電子輸送性有機薄膜層等が挙げられる。これらの有機薄膜層は、本発明の転写方法以外の方法により形成され、例えば蒸着法やスパッタ法等の乾式法、ディッピング、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の湿式法、印刷法等により形成される。基板支持体上の薄膜層は1層であってもよいし、2層以上が積層された構造でもよい。

【0059】(3) 電極

陰極及び陽極の一方又は両方は透明導電層からなる。陰極及び陽極の一方が透明導電層からなる場合、いずれを透明電極とするかは有機薄膜素子の構成によって決まる。

【0060】(a) 陽極

陽極としては通常有機薄膜層にホールを供給する陽極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、有機薄膜素子の用途及び目的に応じて公知の電極から適宜選択することができる。

【0061】陽極の材料としては、例えば、金属単体又はその合金、金属酸化物、有機導電性化合物又はこれらの混合物が挙げられ、仕事関数が4.0 eV以上の材料が好ましい。具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫(ATO, FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の導電性無機物質、導電性金属酸化物又は金属化合物の分散物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電材、及びこれらとITOとの積層物等が挙げられる。

【0062】陽極は、その材料に応じて、例えば印刷法、コーティング法等の湿式方法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方法、CVD法、プラズマCVD法等の化学的方法等によって基板支持体上に形成することができる。形成方法は材料の適性を考慮して適宜選択すればよい。例えば、陽極材料としてITOを用いる場合には、直流又は高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等を用いればよい。また陽極材料として有機導電性材料を用いる場合には、湿式製膜法を用いてよい。有機薄膜素子の大面積化や生産性の観点から、湿式製膜法を用いるのが好ましい。

【0063】陽極層のパターニングはフォトリソグラフィ等による化学的エッチング、レーザ等を用いた物理的エッチング等により行うことができる。またマスクを用いた真空蒸着法やスパッタリング法、リフトオフ法、

印刷法等によりパターンニングしてもよい。

【0064】陽極層の厚さはその材料に応じて適宜選択すればよいが、通常10 nm～50 μmであり、好ましくは50 nm～20 μmである。陽極層の抵抗値は $10^6 \Omega/\square$ 以下とするのが好ましく、 $10^5 \Omega/\square$ 以下とするのがより好ましい。抵抗値が $10^5 \Omega/\square$ 以下の場合、バスライン電極を設置することにより性能の優れた大面積発光素子を得ることができる。透明陽極とする場合、陽極は無色透明であっても有色透明であってもよい。透明陰極を設ける場合、陽極は無色透明、有色透明及び不透明のいずれでもよい。透明陽極から発光を取り出すためには、その透過率は60%以上とするのが好ましく、70%以上とするのがより好ましい。透過率は分光光度計を用いた公知の方法に従って測定することができる。

【0065】また「透明導電膜の新展開」（沢田豊監修、シーエムシー刊、1999年）等に詳細に記載されている電極も本発明に適用できる。特に耐熱性の低いプラスチック基板支持体を用いる場合は、透明導電層材料としてITO又はIZOを使用し、150℃以下の低温で製膜するのが好ましい。

【0066】(b) 陰極

陰極は、通常有機薄膜層に電子を注入する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等に特に制限はない。有機薄膜素子の用途及び目的に応じて、公知の電極から適宜選択することができる。

【0067】陰極は単層構造及び積層構造のいずれでもよい。陰極を形成する材料としては、金属単体又はその合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4.5 eV以下の材料を用いる。具体例としては、アルカリ金属（Li、Na、K、Cs等）、アルカリ土類金属（Mg、Ca等）、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－銀合金、インジウム、希土類金属（イットルビウム等）等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させるためには2種以上を併用するのが好ましい。

【0068】上記材料の中で、電子注入性の観点からはアルカリ金属及びアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性の観点からはアルミニウムを主体とする材料が好ましい。ここでアルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独のみならず、アルミニウムと0.01～10質量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との合金又は混合物（リチウム－アルミニウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金等）を指す。陰極の材料としては、特開平2-15595号、特開平5-121172号等に詳述されているものも使用できる。

【0069】陰極側から光を取り出す場合は透明陰極を使用する必要がある。透明陰極は光に対して、実質的に透明であればよい。この場合、電子注入性及び透明性を

両立させるために、陰極を薄膜の金属層と透明な導電層の2層構造としてもよい。薄膜の金属層の厚さは1～50 nmであるのが好ましい。1 nm未満であると、均一な金属薄膜を形成することが困難であり、また50 nmより厚いと透明性が低下する。

【0070】透明導電層に用いる材料としては、導電性又は半導電性を有する透明材であれば特に限定されず、前記陽極に使用した材料を好適に用いることができる。中でも例えばアンチモンやフッ素等をドーブした酸化錫（ATO、FTO）、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等を挙げることができる。透明導電層の厚さは30～500 nmであるのが好ましい。透明導電層が30 nmより薄いと導電性又は半導性が劣り、また500 nmより厚いと生産性が悪い。

【0071】陰極の形成法は限定的ではなく、公知の方法を採用することができるが、真空機器内で行うのが好ましい。例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方法、CVD法、プラズマCVD法等の化学的方法等から、陰極の材料との適性を考慮して適宜選択する。例えば陰極材料として金属等を選択する場合、1種又は2種以上の金属を同時に又は順次スパッタすることにより、薄膜化することができる。また陰極材料として有機導電性材料を用いる場合には、湿式製膜法を用いてよい。陰極層のパターンニングは陽極層と同様に行うことができる。

【0072】陰極と有機薄膜層との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物等からなる誘電体層を0.1～5 nmの厚さで設置してもよい。誘電体層は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

【0073】(4) パターンニング

微細パターン状有機薄膜層の形成には、微細パターン状の開口部を有するマスク（微細マスク）を使用することができる。マスクの材質は限定的でないが、金属、ガラス、セラミック、耐熱性樹脂等の耐久性があって安価なものが好ましい。またこれらの材料を組み合わせ使用することもできる。機械的強度及び有機薄膜層の転写精度の観点から、マスクの厚さは2～100 μmであるのが好ましく、5～60 μmであるのがより好ましい。転写体の有機薄膜層が正確にマスクの開口部の形状通りに下地の導電層又は他の有機薄膜層に接着するように、マスク開口部は基板側より転写体側の方が大きくなるようテーパしているのが好ましい。

【0074】また型付けした転写体の凸部を転写する方法によりパターンニングすることもできる。この場合、(a) 仮支持体上に有機薄膜層を少なくとも1層形成することにより、単数又は複数の転写体を形成する転写体形成工程と、(b) 上記単数又は複数の転写体のうち1種の転写体表面を、表面に所定パターンの凹凸が形成された

押圧部材で押圧することにより、該転写体表面上記押圧部材の凹凸に対応する凹凸パターンを形成するパターン形成工程と、(c) 上記凹凸パターンが形成された単数又は複数の転写体のうち1種の転写体表面を基板の被成膜面と重ね合わせ、該転写体の凸部を被成膜面に転写する操作を少なくとも1回行うことにより、被成膜面上に有機薄膜層パターンを形成する転写工程とを有する有機薄膜素子の製造方法を好適に利用できる。

【0075】(5) その他の層

有機薄膜素子を構成する層として、発光性能の劣化を防止するために保護層や封止層を設けるのが好ましい。さらに転写体においては発光性能に影響しなければ、転写性を向上するために仮支持体と有機薄膜層の間に剥離層を設けたり、有機薄膜層と被成膜面の間に接着層を設けてもよい。

【0076】(a) 保護層

有機薄膜素子は、特開平7-85974号、同7-192866号、同8-22891号、同10-275682号、同10-106746号等に記載の保護層を有していてもよい。保護層は有機薄膜素子の最上面に形成する。ここで最上面とは、例えば基板支持体／陽極／有機薄膜層／陰極をこの順に積層する場合には陰極の外側表面を指し、また例えば基板支持体／陰極／有機薄膜層／陽極をこの順に積層する場合には陽極の外側表面を指す。保護層の形状、大きさ、厚さ等は特に限定されない。保護層を形成する材料は、水分や酸素等の有機薄膜素子を劣化させるものが素子内に侵入又は透過するのを抑制する機能を有していれば特に限定されず、例えば一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、一酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム等が使用できる。

【0077】保護層の形成方法は特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エビタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザCVD法、熱CVD法、コーティング法等を利用できる。

【0078】(b) 封止層

有機薄膜素子には水分や酸素の侵入を防止するための封止層を設けるのが好ましい。封止層を形成する材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとの共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン又はジクロロジフルオロエチレンと他のモノマーとの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、金属(In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等)、金属酸化物(MgO、SiO₂、Al₂O₃、GeO₂、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等)、金属フッ化物(MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等)、

液状フッ素化炭素(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、液状フッ素化炭素に水分や酸素の吸着剤を分散させたもの等が使用可能である。

【0079】外部からの水分や酸素を遮断する目的で、有機薄膜層を封止板、封止容器等の封止部材により封止するのが好ましい。封止部材を有機薄膜素子の最上面のみに設置してもよく、有機薄膜素子全体を封止部材で覆ってもよい。有機薄膜層を封止でき外部の空気を遮断することができれば、封止部材の形状、大きさ、厚さ等は特に限定されない。封止部材に用いる材料としては、ガラス、ステンレススチール、金属(アルミニウム等)、プラスチック(ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート等)、セラミック等が使用できる。

【0080】封止部材を有機薄膜素子に設置する際には、封止剤(接着剤)を用いてもよい。封止剤としては紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、二液型硬化樹脂等が使用可能である。有機薄膜素子全体を封止部材で覆う場合は、封止剤を用いずに封止部材同士を熱融着してもよい。

【0081】さらに封止容器と有機薄膜素子の間の空間に水分吸収剤又は不活性液体を挿入してもよい。水分吸収剤は特に限定されず、具体例としては酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等が挙げられる。不活性液体としてはパラフィン類、流動パラフィン類、フッ素系溶剤(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、塩素系溶剤、シリコンオイル類等が使用可能である。

【0082】本発明の有機薄膜素子は、陽極と陰極との間に直流(必要に応じて交流成分を含んでもよい)電圧(通常2~40V)、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。本発明の有機薄膜素子の駆動については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号、特許第2,784,615号、米国特許5,828,429号、同6,023,308号等に記載の方法を利用することができる。

【0083】

【実施例】本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0084】実施例1

(A) 転写体Aの作製

ポリエーテルスルホン(住友ベークライト(株)製、厚さ188μm)からなる仮支持体の片面上に、下記組成：ポリビニルカルバゾール(Mw=63000、アルドリッチ社

製) : 40質量部

トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体 (オルトメタル化錯体) : 1 質量部

ジクロロエタン : 3500質量部

を有する発光性有機薄膜層用塗布液を、バーコータを用いて塗布し、室温で乾燥させることにより、厚さ40 nmの発光性有機薄膜層を仮支持体上に形成した転写体Aを作製した。

【0085】(B) 転写体Bの作製

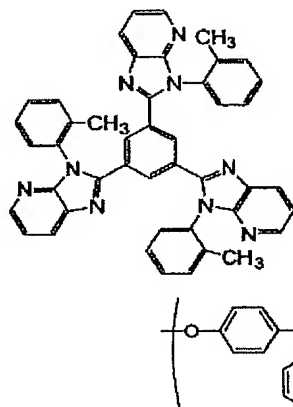
ポリエーテルスルホン (住友ベークライト (株) 製、厚さ188 μm) からなる仮支持体の片面上に、下記組成 : ポリビニルブチラル (Mw=50000、アルドリッチ社製) : 10質量部

下記構造式 (化1) により表される電子輸送性化合物 : 20質量部

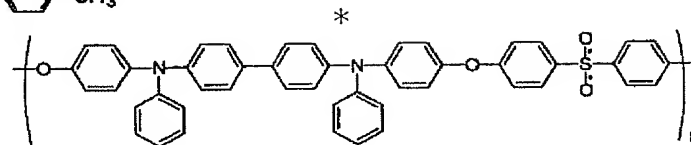
1-ブタノール : 3500質量部

【0086】

【化1】



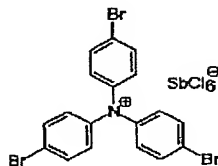
20



【0090】下記構造式 (化3) により表される添加剤 (TBPA) : 10質量部

【0091】

【化3】



【0092】ジクロロエタン : 3500質量部

を有する有機薄膜層用塗布液を、エクストルージョン型塗布機を用いて塗布し、室温で乾燥させることにより、厚さ40 nmのホール輸送性有機薄膜層を仮支持体上に形成した転写体Cを作製した。

【0093】(D) 有機EL素子の作製

(1) 被成膜面の作製

5 cm角 (厚さ : 30 μm) のアルミニウム箔の両面に、厚さ50 μm のポリイミドシート (「ユーピレックス50 S」、宇部興産 (株) 製) を接着剤を用いて積層し、基

* 【0087】を有する電子輸送性有機薄膜層用塗布液を、エクストルージョン型塗布機を用いて塗布し、80℃で2時間真空乾燥させることにより、厚さ60 nmの電子輸送性有機薄膜層を仮支持体上に形成した転写体Bを作製した。

【0088】(C) 転写体Cの作製

ポリエーテルスルホン (住友ベークライト (株) 製、厚さ188 μm) からなる仮支持体の片面上に、下記組成 :

下記構造式 (化2) により表される高分子化合物 (PTPD ES) : 40質量部

【0089】

【化2】

板支持体を作製した。基板支持体の線熱膨張係数は10 p $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ であった (TMA測定)。また基板支持体の水分透過率は0.01 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下 (MOCON法、25℃、90%RH) であり、酸素透過率は0.01 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下 (MOCON法、25℃、0%RH) であった。この基板支持体上に蒸着法により250 nmの膜厚でAlを製膜し、陰極を得た。この上に蒸着法により3 nmの膜厚でLiF (電子注入材料) を製膜した。

【0094】(2) 有機薄膜層を被成膜面に転写

40 得られた基板の表面に、転写体Bの電子輸送性有機薄膜層側を重ね、0.3 MPaの加圧力の一對のローラ (一方が160℃の加熱ローラ) の間を0.05 m/分の速度で通すことにより、転写体Bの仮支持体側から加熱しながら加圧した。次いで転写体Bから仮支持体を引き剥がすことにより、電極を有する基板上に電子輸送性有機薄膜層Bを転写した。

【0095】同様に、電子輸送性有機薄膜層を有する基板の上面に転写体Aの発光性有機薄膜層側を重ね、0.3 MPaの加圧力を有する一對のローラ (一方が155℃の加熱ローラ) の間を0.05 m/分の速度で通すことにより、転

写体Aの仮支持体側から加熱しながら加圧した。次いで転写体Aから仮支持体を引き剥がすことにより、電子輸送性有機薄膜層の上面に発光性有機薄膜層Aを転写した。

【0096】さらに発光性有機薄膜層を有する基板の上面に転写体Cのホール輸送性有機薄膜層側を重ね、0.3 MPaの加圧力を有する一対のローラ（一方が150℃の加熱ローラ）の間を0.05 m/分の速度で通すことにより、転写体Aの仮支持体側から加熱しながら加圧した。次いで転写体Cから仮支持体を引き剥がすことにより、発光性有機薄膜層の上面にホール輸送性有機薄膜層Cを転写した。

【0097】(3) 透明陽極の作製

作製した発光性有機薄膜層の上に、DCマグネトロンスパッタにより厚さ200 nmのITO膜（インジウム：錫＝95：5（モル比））からなる透明陽極を形成した。陰極及び透明陽極よりそれぞれアルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を作製した。

【0098】(4) 封止

得られた積層構造体のリード線部以外の部分を、スパッタリング法により窒化珪素で被って封止膜を形成し、有機EL素子を作製した。

【0099】(E) 評価

得られた有機EL素子を以下の方法により評価した。まずソースメジャーユニット2400型（東洋テクニカ（株）製）を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加し、発光させた。200 Cd/m²時の発光効率（ η_{200} ）を外量子効率とした。さらに1 mm²当たりの欠陥の個数を目視で観察した。欠陥の評価基準は下記の通りである。また85℃及び90%RHで20日保存（湿熱保存試験）した後の欠陥も評価した。結果を表1に示す。

1 mm²当たり欠陥が5個以下： ◎

1 mm²当たり欠陥が6～20個： ○

1 mm²当たり欠陥が21個以上： ×

【0100】実施例2

アルミニウム箔の代わりに銅箔（厚さ：50 μm）を用いた以外実施例1と同じ方法で有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。なお基板支持体の線熱膨張係数は8 ppm/℃であった（TMA測定）。また基板支持体の水分透過率は0.01 g/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であり、酸素透過率は0.01 cc/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であった。

【0101】実施例3

絶縁層としてポリイミドシートの代わりに酸化珪素のスパッタ膜（厚さ：30 nm）を用いた以外実施例1と同じ方法で、有機EL素子を作製し、評価した。結果を表1に示す。基板支持体の線熱膨張係数は5 ppm/℃であった（TMAにより測定）。また基板支持体の水分透過率は0.01 g/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条

件）であり、酸素透過率は0.01 cc/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であった。

【0102】実施例4

絶縁層として、アルミニウム箔の両面にポリイミドシートを積層する代わりに、片面に実施例1と同じポリイミドシートを積層し、他面にスパッタリング法で窒化珪素膜（厚さ：50 nm）を製膜した以外実施例1と同じ方法で、基板支持体を作製し、次いで窒化珪素絶縁層側に陰極、有機薄膜層及び透明陽極を形成することにより有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を実施例1と同じ方法で評価した。結果を表1に示す。なお基板支持体の線熱膨張係数は3 ppm/℃であった（TMA測定）。また基板支持体の水分透過率は0.01 g/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であり、酸素透過率は0.01 cc/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であった。

【0103】実施例5

絶縁層として、アルミニウム箔の両面にポリイミドシートを積層する代わりに、片面のみスパッタリング法で酸化珪素膜（厚さ：40 μm）を製膜した以外実施例1と同じ方法で、有機EL素子を作製した。陰極、有機薄膜層及び透明陽極は酸化珪素側に製膜した。この有機EL素子を実施例1と同じ方法で評価した。結果を表1に示す。なお基板支持体の線熱膨張係数は10 ppm/℃であった（TMA測定）。また基板支持体の水分透過率は0.01 g/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であり、酸素透過率は0.01 cc/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であった。

【0104】実施例6

基板支持体として、両面にポリイミドシート絶縁膜を積層したアルミニウム箔の代わりに厚さ100 μmのポリイミドシート（「ユーピレックス100S」、宇部興産（株）製）を単独で用いた以外実施例1と同じ方法で、有機EL素子を作製した。この有機EL素子を実施例1と同じ方法で評価した。結果を表1に示す。なお基板支持体の線熱膨張係数は10 ppm/℃であった（TMA測定）。また基板支持体の水分透過率は0.3 g/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であり、酸素透過率は0.55 cc/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であった。

【0105】実施例7

基板支持体として、両面にポリイミドシート絶縁膜を積層したアルミニウム箔の代わりに厚さ100 μmの液晶ポリマーシート（「ベクスター」、（株）クラレ製）を単独で用いた以外実施例1と同じ方法で、有機EL素子を作製した。この有機EL素子を実施例1と同じ方法で評価した。結果を表1に示す。なお基板支持体の線熱膨張係数は20 ppm/℃であった（TMA測定）。また基板支持体の水分透過率は0.03 g/m²・day・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であり、酸素透過率は0.21 cc/m²・day

・atm以下（MOCON法、実施例1と同じ条件）であった。

【0106】比較例1

ポリイミドシート代わりに厚さ50 μ mのPETシート

(東レ(株)製 ルミラー T60)を用いた以外実施例1と同じ方法で、有機EL素子を作製した。この有機EL素子を実施例1と同じ方法で評価した。結果を表1に示す。

なお基板支持体の線熱膨張係数は55 ppm/°Cであった (T*

* MA測定)。また基板支持体の水分透過率は $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下(MOCON法、実施例1と同じ条件)であり、酸素透過率は $0.01 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下(MOCON法、実施例1と同じ条件)であった。

【0 1 0 7】

【表 1】

例No.	η_{200} (%)	素子作製直後の欠陥	湿熱保存試験後の欠陥
実施例 1	14.5	◎	◎
実施例 2	14.0	◎	◎
実施例 3	13.7	◎	◎
実施例 4	14.5	◎	◎
実施例 5	13.9	◎	◎
実施例 6	13.2	○	×
実施例 7	13.0	○	×
比較例 1	12.9	×	×

【0108】表1から明らかなように、本発明の有機薄膜素子は発光効率に優れ、欠陥が少なかった。特に基板支持体の酸素透過性及び水分透過性が低い実施例1～5の有機薄膜素子は、優れた耐久性を有し、湿熱保存試験後の欠陥も少なかった。基板支持体の線熱膨張係数が大きい比較例1の有機薄膜素子は、発光効率が低く、欠陥が多かった。

【0109】電子輸送性有機薄膜層を形成する方法として、転写体Bを基板に転写する代わりに、転写体Bと同じ電子輸送性化合物を1nm/秒の速度で0.024 μ mの厚さに蒸着した以外実施例と同じ方法で、有機EL素子を作製した。また基板支持体を実施例2～7と同様に変更した有機薄膜素子を作製した。これらの有機EL素子を実施例1と同じ方法で評価したところ、各実施例と同様な結果が得られた。

【0 1 1 0】实施例8

(A) 転写体 A の作製

ポリエーテルスルホン（住友ベークライト（株）製 スミライトFS-5300）からなる仮支持体の片面上に、下記組成：

ポリビニルカルバゾール (M_w=63000、アルドリッチ社製) : 40質量部

トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体 (オルトメタル化錯体) : 1 質量部

ジクロロエタン：3500質量部

を有する発光性有機薄膜層用塗布液を、バーコータを用いて塗布し、室温で乾燥させることにより、厚さ 40 nm の発光性有機薄膜層を仮支持体上に形成した転写体 A を作製した。

【0111】(B) 転写体Bの作製

ポリエーテルスルホン（住友ベークライト（株）製、厚 50

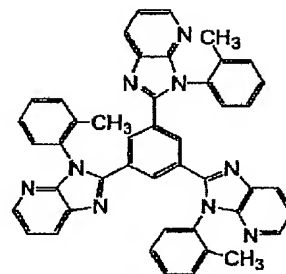
20 さ188 μ m)からなる仮支持体の片面上に、下記組成：
ポリビニルブチラール (Mw=50000、アルドリッチ社
製)：10質量部

下記構造式（化４）により表される電子輸送性化合物：
20質量部

1-ブタノール：3500質量部

【0 1 1 2】

【化 4】



【0113】を有する電子輸送性有機薄膜層用塗布液を、エクストルージョン型塗布機を用いて塗布し、80℃で2時間真空乾燥させることにより、厚さ60 nmの電子輸送性有機薄膜層を仮支持体上に形成した転写体Bを作製した。

【0114】(C) 有機EL素子の作製

(1) 被成膜面の作製

5 cm角(厚さ: 30 μ m) のアルミニウム箔の両面に、厚さ50 μ mのポリイミドシート(「ユープレックス50 S」、宇部興産(株)製)を接着剤を用いて積層し、基板支持体を作製した。基板支持体の線熱膨張係数は10 p μ m/ $^{\circ}$ Cであった(TMA測定)。また基板支持体の水分透過率は0.01 g/ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下(MOCON法、25 $^{\circ}$ C、90%RH)であり、酸素透過率は0.01 cc/ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下(MOCON法、25 $^{\circ}$ C、0%RH)であった。この基板支持体を真

空チャンバー内に導入し、 SnO_2 含有率が10質量%のITOターゲット（インジウム：錫＝95：5（モル比））を用いて、DCマグネトロンスパッタリング（条件：基板支持体の温度250℃、酸素圧 1×10^{-3} Pa）により、厚さ0.2 μm のITO薄膜からなる透明電極（陽極）を形成した。ITO薄膜の表面抵抗は10 Ω/\square であった。

【0115】透明陽極の表面に、ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホン酸の水性分散液（BAYER社製、Baytron P：固形分1.3質量%）をスピコートした後、150℃で2時間真空乾燥し、厚さ100 nmのホール

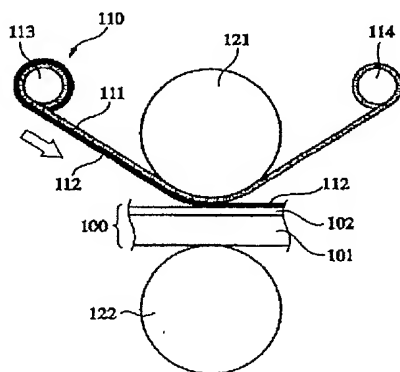
輸送性有機薄膜層を形成した。

【0116】(2) 有機薄膜層を被成膜面に転写
得られたホール輸送性有機薄膜層を有する基板の上面に転写体Aの発光性有機薄膜層側を重ね、0.3 MPaの加圧力を有する一対のローラ（一方が155℃の加熱ローラ）の間を0.05 m/分の速度で通すことにより、転写体Aの仮支持体側から加熱しながら加圧した。次いで転写体Aから仮支持体を引き剥がすことにより、ホール輸送性有機薄膜層の上面に発光性有機薄膜層Aを転写した。

【0117】同様に、発光性有機薄膜層を有する基板の上面に転写体Bの電子輸送性有機薄膜層側を重ね、0.3 MPaの加圧力を有する一対のローラ（一方が150℃の加熱ローラ）の間を0.05 m/分の速度で通すことにより、転写体Bの仮支持体側から加熱しながら加圧した。次いで転写体Bから仮支持体を引き剥がすことにより、発光性有機薄膜層の上面に電子輸送性有機薄膜層Bを転写した。

【0118】(3) 透明陰極の作製
作製した発光性有機薄膜層の上に、蒸着法により3 nmの膜厚でLiF（電子注入材料）を製膜した。さらに蒸着法により厚さ10 nmの膜厚でAlを製膜し、透明陰極の金属薄膜層を形成した。得られたAl膜の上に、DCマグネトロンスパッタにより厚さ200 nmのITO膜（インジウム：錫＝95：5（モル比））からなる陰極用透明導電層を形成した。透明陽極及び透明陰極よりそれぞれアルミニウム*

【図1】



* のリード線を結線し、積層構造体を作製した。

【0119】(4) 封止

得られた積層構造体のリード線部以外の部分を、スパッタリング法により窒化珪素で被って封止膜を形成し、有機EL素子を作製した。また基板支持体を実施例2～7と同様に変更した有機EL素子を作製した。

【0120】(D) 評価

これらの有機EL素子を実施例1と同じ方法で評価したところ、実施例1～7と同様な結果が得られた。

【0121】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の有機薄膜素子の製造方法は、線熱膨張係数が20ppm/℃以下の基板支持体を用いるため、発光効率、発光量の均一性及び耐久性に優れた有機EL素子等の有機薄膜素子を効率良く製造できる。かかる有機薄膜素子は、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源や、プリンター等の光源アレイ等に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機薄膜素子の製造方法を実施するための装置の一例を示す概略図である。

【図2】 複数の有機薄膜層を面順次に有する転写体を示す。

【符号の説明】

- 100・・・基板
- 101・・・基板支持体
- 102・・・導電層
- 110・・・転写体
- 111・・・仮支持体
- 112・・・有機薄膜層
- 113・・・転写体巻回用ローラ
- 114・・・仮支持体巻回用ローラ
- 121・・・加熱ローラ
- 122・・・加圧（加熱）ローラ

【図2】

